

07.1;07.2;07.3

Применение селективного контакта $\text{MoO}_x/p\text{-Si}$ для оценки деградации приповерхностной области кремния

© Д.А. Кудряшов¹, А.С. Гудовских^{1,2}, А.А. Максимова², А.И. Баранов¹, А.В. Уваров¹, И.А. Морозов¹¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kudryashovda@spbau.ru

Поступило в Редакцию 22 июля 2020 г.

В окончательной редакции 16 сентября 2020 г.

Принято к публикации 16 сентября 2020 г.

Показана возможность оценки степени повреждения приповерхностного слоя кремния p -типа с помощью селективного контакта на основе $\text{MoO}_x/p\text{-Si}$. Продемонстрирована сильная чувствительность вольт-амперных характеристик к состояниям на поверхности кремния, образованным в процессе нанесения оксида кремния методом магнетронного распыления.

Ключевые слова: кремний, селективный контакт, плазменная деградация.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50427.18478

Кремний является вторым по распространенности элементом в земной коре. Являясь полупроводником, кремний нашел широкое применение при изготовлении различных полупроводниковых приборов: транзисторов, микропроцессоров, сенсоров, солнечных элементов. С развитием низкотемпературных подходов к формированию гетеропереходных кремниевых структур значительно повысились характеристики приборов на их основе. Так, например, солнечные элементы на основе кремния уже показывают эффективность порядка 26% [1]. Основные усилия исследователей направлены на повышение качества гетероперехода. Носители заряда должны проходить через гетерограницу, не испытывая значительной рекомбинации. В то же время такие поверхностные дефекты, как включения примесей, и разупорядоченность поверхностного слоя могут привести к значительной деградации параметров гетероперехода и в результате к снижению характеристик полупроводникового прибора. Для оценки степени деградации поверхности полупроводников используются как емкостные методы (адмиттанс и DLTS) [2], так и оптические (на основе измерения спада сигнала фотolumинесценции) [3]. В первом случае методы отличаются сложностью исполнения и интерпретации результатов измерений, во втором случае метод, основанный на зависимости уровня фотolumинесценции от времени жизни неравновесных носителей заряда, требует формирования специальных образцов с пассивирующими слоями на обеих сторонах подложки, а также не всегда дает возможность выделить вклад рекомбинации в приповерхностной области по сравнению с объемом подложки.

В последнее время значительный интерес сфокусирован на теме селективных контактов [4,5] — такой тип контактов, где носители заряда одного типа могут свободно проходить через интерфейс, в то время как

транспорт остальных носителей заряда блокируется. Для кремния p -типа наиболее изучены селективные контакты на основе MoO_3 , WO_3 и V_2O_5 . Для кремния n -типа это LiF , MgF_2 в связке с металлом с низкой работой выхода. Транспортные свойства селективных контактов в большей степени определяются положением уровня Ферми в кремнии. Деградация полупроводника может привести к сдвигу уровня Ферми или даже к его пиннингу, что в конечном счете приведет к блокированию транспорта носителей обоих типов. В результате вид вольт-амперных характеристик (ВАХ) может меняться от линейного до типичного для барьера Шоттки. Процесс измерения ВАХ гораздо проще реализуем, чем емкостные или оптические методы. В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния степени деградации поверхности кремния под действием плазмы в процессе магнетронного осаждения оксида кремния на транспорт носителей заряда через селективный контакт на основе оксида молибдена.

Для формирования дефектной поверхности кремния был использован метод магнетронного распыления. Он используется, например, для формирования просветляющих и прозрачных проводящих покрытий на поверхности кремниевых солнечных элементов. Известно, что в процессе магнетронного распыления высокоэнергетические частицы и УФ-излучение приводят к деградации поверхности кремния [6]. Изменяя параметры процесса магнетронного распыления, можно влиять на степень деградации.

В качестве материала для распыления в настоящей работе использовался оксид кремния (SiO_2). При его удалении, например, в растворе плавиковой кислоты остается только поврежденная в процессе магнетронного осаждения поверхность кремния. Кроме того, в отличие от других материалов на поверхности кремния

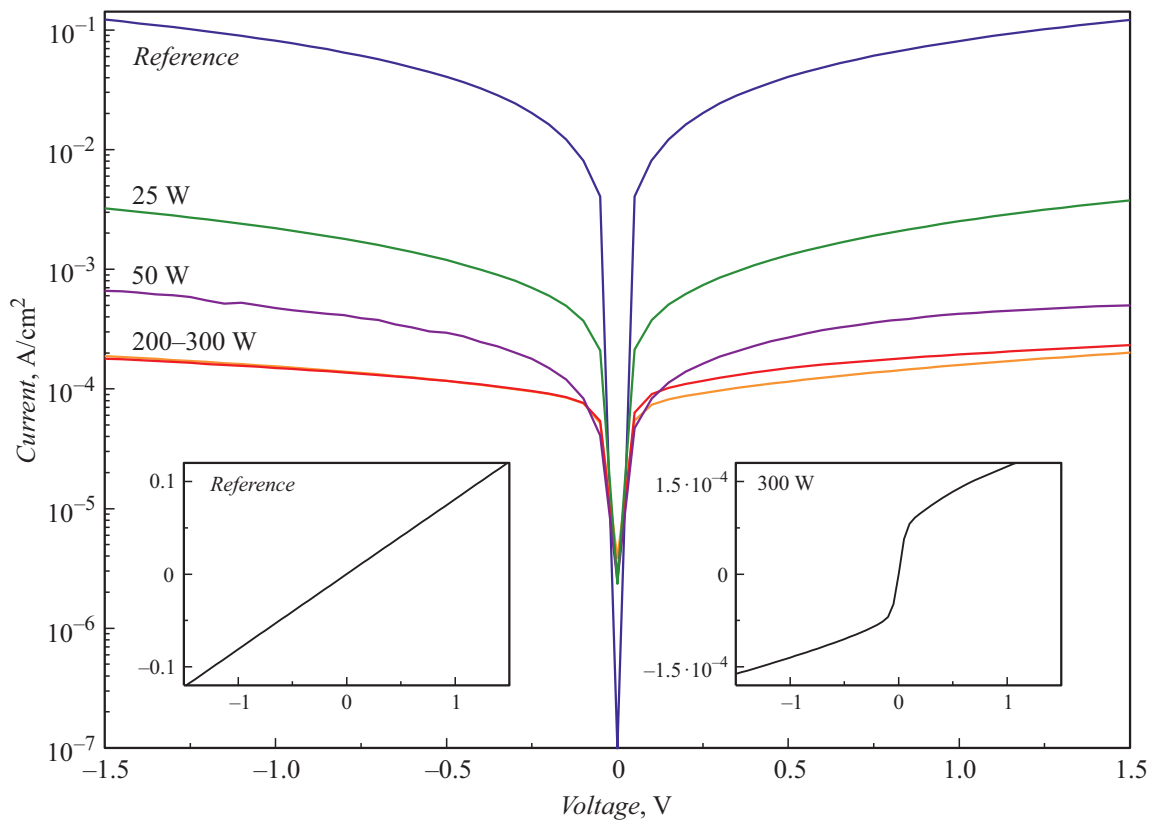


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики (в полулогарифмической шкале) селективного контакта на основе $p\text{-Si}/\text{MoO}_x/\text{ITO}$, сформированного на поверхности кремния с различной степенью деградации. На вставках приведены ВАХ с линейной шкалой.

не остается посторонних примесей, способных повлиять на последующие измерения.

Деградации подвергались подложки кремния (100) p -типа с удельным сопротивлением $1\text{--}5\ \Omega\cdot\text{cm}$, изготовленные методом Чохральского. Перед осаждением слой естественного оксида кремния удалялся в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$. Затем образец закреплялся на подложкодержателе, где контрольная половина образца закрывалась металлической маской с целью защиты от деградации. Оксид кремния осаждался на незащищенную поверхность образца методом магнетронного распыления мишени SiO_2 (99.9999%) с помощью установки Voc Edwards Auto 500 RF. Была изготовлена серия образцов с вариацией мощности магнетрона (25–300 W) и фиксированным временем процесса 10 min. После осаждения слой SiO_2 удалялся в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:10$ в течение 2 min. После этого образцы были снова установлены на подложкодержатель, покрыты металлической маской с открытыми участками размером $4\times 4\ \text{cm}$, отстающими друг от друга на 2 mm, и помещены обратно в вакуумную камеру, где методом термического испарения был осажден слой MoO_x (30 nm). В процессе осаждения часть атомов кислорода взаимодействует со стенками камеры, из-за чего на образце формируется аморфный нестехиометрический оксид с $x < 3$. Следом в той же камере поверх оксида молибдена методом магнетронно-

го распыления был осажден слой ИТО (indium tin oxide) толщиной 100 nm при мощности 65 W. Для обеспечения контакта на поверхности ИТО были сформированы серебряные контакты диаметром 1 mm за счет нанесения серебряной пасты с отжигом при 180°C . ВАХ были измерены с помощью источника-измерителя Keithley 2400 при температуре 25°C .

На рис. 1 приведены ВАХ для образцов, подвергнутых деградации с помощью магнетронного осаждения оксида кремния при различной мощности. Деградация поверхности за счет воздействия плазмы выражается в повышении последовательного сопротивления, которое при этом может быть неомическим. Последующее увеличение мощности приводит к еще большему снижению значений тока, а на участке 200–300 W спад становится максимальным и уже не меняется с мощностью.

Деградация поверхности кремния также приводит к изменению формы ВАХ селективного контакта. Так, для исходного образца форма ВАХ линейна, в то время как после деградации при 300 W наблюдается нелинейный вид ВАХ.

Для объяснения такого поведения ВАХ была рассчитана зонная диаграмма структуры $p\text{-Si}/\text{MoO}_x/\text{ITO}$ для двух крайних случаев (рис. 2): для концентраций дефектов 10^{10} и $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$. Расчет проводился с помощью программного обеспечения AFORS-HET [7]. Толщина

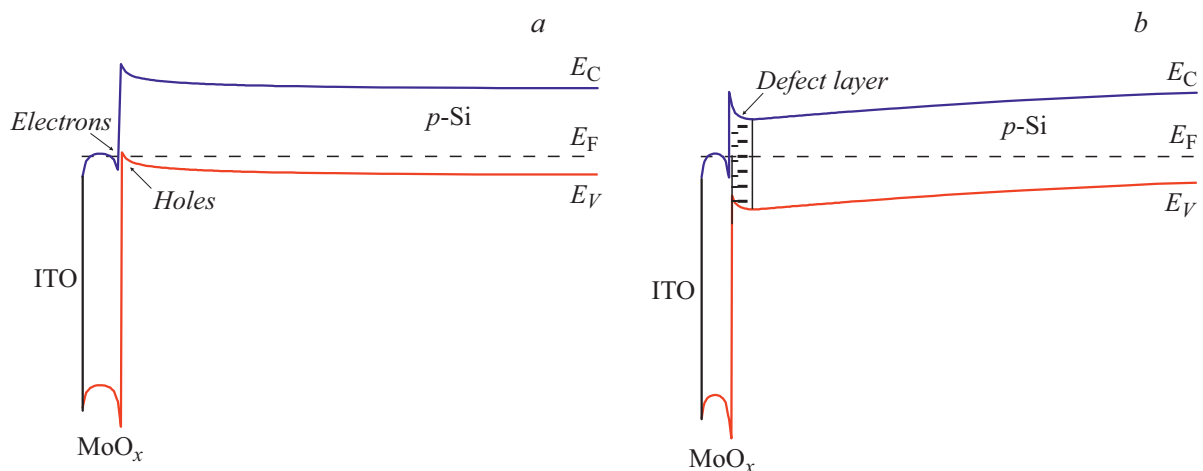


Рис. 2. Зонные диаграммы структуры $p\text{-Si}/\text{MoO}_x/\text{ITO}$ для случая с низким (а) и высоким (б) содержанием дефектов в приповерхностном слое.

дефектного слоя составляла 30 nm. Энергетический уровень дефекта располагался в середине запрещенной зоны. Для оксида молибдена использовалось значение ширины запрещенной зоны 3 eV [8] и сродство электрона 6 eV [9].

В исходном состоянии на гетероинтерфейсе $p\text{-Si}/\text{MoO}_x$ в $p\text{-Si}$ формируется значительный энергетический барьер для электронов (рис. 2, а), который ограничивает их транспорт через границу и таким образом подавляет поверхностную рекомбинацию. С другой стороны, транспорт дырок через интерфейс обеспечивается путем рекомбинации с электронами в слое MoO_x вследствие прямого туннелирования зона–зона либо посредством trap-assistant-туннелирования [10]. Создаваемые плазмой дефекты в приповерхностном слое кремния приводят к сдвигу уровня Ферми в сторону середины запрещенной зоны (в результате чего наблюдается ограничение транспорта уже для обоих типов носителей заряда) и, как следствие, к изменению ВАХ. Увеличение мощности магнетрона ведет к формированию большего количества дефектов на гетерогранице. Уровень Ферми сдвигается сильнее, транспорт носителей еще сильнее затрудняется. Таким образом, экспериментально продемонстрированная корреляция между степенью деградации поверхности кремния и ВАХ селективного контакта, сформированного на ней, позволяет проводить оценку степени повреждения приповерхностной области кремния. Предложенная методика может быть реализована для широкого круга барьерно-поверхностных полупроводниковых структур на основе селективных контактов, в которых транспорт носителей заряда зависит от изгибов зон в приповерхностной области. В частности, она может быть применена для селективных контактов к кремнию n -типа проводимости на основе фторидов. Идея формирования селективных контактов к полупроводниковым структурам получает активное распространение, и спектр этих материалов постоянно расширяется.

Финансирование работы

Исследования осуществлены в рамках проекта № 0788-2020-0008, выполняемого в рамках государственного задания № 075-00306-20-01 Министерства науки и высшего образования РФ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K. // Nature Energy. 2017. V. 2. P. 17032. DOI: 10.1038/nenergy.2017.32
- [2] Lang D.V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 3023-3032. DOI: 10.1063/1.1663719
- [3] Kudryashov D.A., Gudovskikh A.S., Baranov A.I., Morozov I.A., Monastyrchenko A.O. // Phys. Status Solidi A. 2019. V. 217. P. 1900534. DOI: 10.1002/pssa.201900534
- [4] Bullock J., Zheng P., Jeangros Q., Tosun M., Hettick M., Sutter-Fella C.M., Wan Y., Allen T., Yan D., Macdonald D., De Wolf S., Hessler-Wyser A., Cuevas A., Javey A. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. P. 1600241. DOI: 10.1002/aenm.201600241
- [5] Battaglia C., De Nicolás S.M., De Wolf S., Yin X., Zheng M., Ballif C., Javey A. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 113902. DOI: 10.1063/1.4868880
- [6] Kudryashov D., Baranov A., Gudovskikh A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. P. 012110. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012110
- [7] Varache R., Leendertz C., Gueunier-Farret M.E., Haschke J., Muñoz D., Korte L. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2015. V. 141. P. 14–23. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.05.014

- [8] *Cox P.A.* Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties. Oxford: Oxford University Press, 2010. 284 p.
- [9] *Greiner M.T., Chai L., Helander M.G., Tang W.-M., Lu Z.-H.* // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 4557–4568. DOI: 10.1002/adfm.201200615
- [10] *Matsuura H., Okuno T., Okushi H., Tanaka K.* // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55. P. 1012–1019. DOI: 10.1063/1.333193